

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-193807

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

G02B 5/02

G02B 5/08

G02F 1/1335

(21)Application number : 10-370968

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

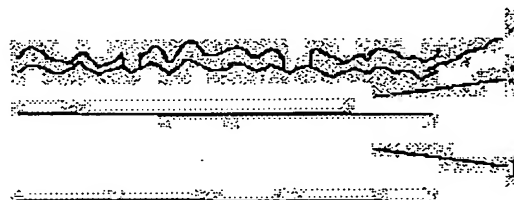
(72)Inventor : MASUSHIGE KUNIO  
KEYAKIDA MASAYA  
YOKOZUKA TOSHISUKE

## (54) DIFFUSE REFLECTION PLATE, MANUFACTURE THEREOF, AND REFLECTION TYPE DISPLAY ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain uniformity of diffused reflectivity and an excellent diffuse reflection plate used for the display element of a reflection liquid crystal display element by forming a paint film having a rugged form on the surface of a substrate, forming a metallic thin film on the paint film, and forming rugged form on the surface of the metallic thin film to diffuse and reflect incidental light.

**SOLUTION:** A paint film 3 is formed rugged on a substrate 1 by applying a resin, a reflection electrode 4 of a metallic thin film is formed thereon, and the metallic thin film surface is made into a rugged form to diffuse and reflect incidental light. In this case, for the resin paint film, a composition having two components (a), (b) and solvent as essential components are used. For desirable combination of (a), (b), a fluorocarbon resin having fluorine containing aliphatic ring constitution in main chain and partial hydrolysis condensate of alcoxylan shown by  $R_1mR_2nSi(OR_3)_4-(m+n)$  can be mentioned. Where  $R_1$ ,  $R_2$  are organic group of carbon number 1-14,  $R_3$  is alkyl group of carbon number 1-8, and  $m$ ,  $n$  are integers satisfying  $m+n \geq 3$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DA4121

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-193807

(P 2000-193807 A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000. 7. 14)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI	テーマコード (参考)
G 0 2 B	5/02	G 0 2 B	5/02 C 2H042
	5/08		5/08 A 2H091
			C
G 0 2 F	1/1335 5 2 0	G 0 2 F	1/1335 5 2 0
	5 3 0		5 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 7		OL	(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-370968

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 増茂 邦雄

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 櫻田 昌也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100080229

弁理士 石田 康昌 (外1名)

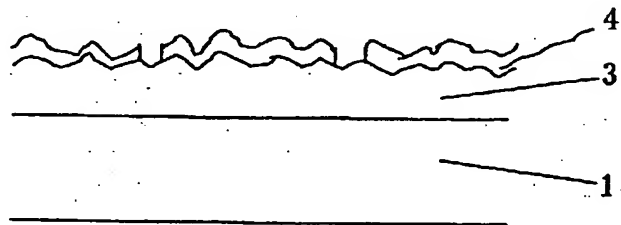
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散反射板とその製造方法および反射型表示素子

(57) 【要約】

【課題】 反射型液晶表示素子等に使用可能で、生産性良く工業的に製造でき、均一な拡散反射性能に優れた拡散反射板、特に拡散反射電極に好適に適用できる拡散反射板を提供する。

【解決手段】 表面に凹凸形状を有する塗膜 3 を基板 1 上に形成し、金属薄膜を当該塗膜 3 上に形成し金属薄膜表面を凹凸形状として入射光を拡散反射させるように構成し電極を兼ね備えると反射電極 4 が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面に凹凸形状を有する塗膜を基板上に形成し、金属薄膜を当該塗膜上に形成し金属薄膜表面を凹凸形状として入射光を拡散反射させるように構成した拡散反射板。

【請求項 2】拡散反射電極である請求項 1 に記載の拡散反射板。

【請求項 3】当該塗膜が下記の (a) および (b) を含む組成物により形成されてなる請求項 1 または 2 に記載の拡散反射板：

(a) 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂；および (b) 式  $R^1_m R^2_n Si(OR^3)_{4-(m+n)}$  (式中  $R^1$  および  $R^2$  は炭素数 1～14 の有機基であり、互いに同じであっても異なっているもよく、 $R^3$  は炭素数 1～8 のアルキル基であり、 $m$  および  $n$  は  $m+n \leq 3$  を満たす 0～3 の整数である。) で示されるアルコキシシランの部分加水分解縮合物。

【請求項 4】当該組成物中の (a) と (b) の比率が (a) 100 重量部に対して (b) 100 重量部以上である請求項 3 に記載の拡散反射板。

【請求項 5】当該塗膜の表面において、平面内の一方向における凹凸のピッチ  $p'$  が  $0.5 \sim 10.0 \mu m$  で、凹凸の段差の高さの平均  $h'$  が  $1.0 \sim 5.0 \mu m$  である請求項 1, 2, 3 または 4 に記載の拡散反射板。

【請求項 6】塗膜材料を基板上に塗布し、この塗膜材料の状態を変えることで凹凸形状を有する塗膜を形成し、その上方に成膜により金属薄膜を形成し、金属薄膜表面を凹凸形状として入射光を拡散反射させるように構成した拡散反射板の製造方法。

【請求項 7】請求項 1, 2, 3, 4 または 5 に記載の拡散反射板を使用した反射型表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子等と組み合わせて用いられる拡散反射板、その製造方法およびそれを使用した反射型表示素子に関する。この拡散反射板は内面拡散用の反射板で、特に反射型液晶表示素子等の表示素子の金属薄膜電極（拡散反射電極）にも適用可能である。

【0002】特に、反射型液晶表示素子において入射光を拡散反射させ、明るい白色表示を可能とし、また反射板を液晶表示素子の内面に配置すると高精細な表示を可能にする。

## 【0003】

【従来の技術】ノート型パソコン、携帯情報端末等、可搬型の電子機器に液晶表示素子が多く使われるようになった。これらの用途では電池駆動であるため、従来の透過型液晶表示素子と比べ、より消費電力の低い反射型の液晶表示素子が必要となり、その開発が進められている。反射型の液晶表示素子においては、明るく見える視

野角を広げ、また金属光沢ではない「白」表示を実現するため、入射光を散乱させるための層が素子のどこかに必要となる。従来から、液晶表示素子のセルの外側に拡散反射板を設ける方式によって反射型の液晶表示素子が製造されている（従来例 1）。

【0004】しかし、近年高精細の表示素子が求められるようになってきた。従来例 1 では、基板に使用するガラスの板厚による視差があるため画素間で反射光が混合しコントラストの低下等を招き十分な画像品位が得られない。

【0005】一方、セル内面に反射電極を形成し表側基板の外側に光を散乱させるフィルム等を設ける方式も提案されているが、さらなる高精細化の要求に対しては十分ではない（従来例 2）。

【0006】最近、セル内面の反射電極において、フォトマスクを用いたフォトリソグラフィにより凹凸パターンを電極に形成し拡散反射電極を設けた反射型の液晶表示素子が提案されている。例えば、月刊 LCD Intelligence 1998 年 1 月号 36 頁参照

（従来例 3）。この従来例 3 によれば、高精細な反射型液晶表示素子を実現することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来例 3 の凹凸パターンを平面方向に単純なくり返しパターンとすると反射電極が回折格子として作用することになり、表示を視認した際に虹色に発色したり、配線やブラックマトリクス等の他のくり返しパターンとの位置関係の微妙なずれによりいわゆるモアレ縞が見えたりといった表示上の不良を発生する恐れがある。そのため、凹凸パターン形成に用いるフォトマスクの設計においては通常の画素パターン形成のような単純なくり返しを用いることはできず、極めて煩雑で困難な設計を行なう必要がある。しかし、くり返しパターンとなることは避けられない。

【0008】また、フォトリソグラフィの際にも、他のくり返しパターンとの位置関係の微妙なずれや、ステッパーを用いて分割露光をする場合には継ぎ目の微妙な位置ずれが表示素子として完成後視認される恐れがある。そのため製造においても厳しい精度管理が必要となる。このように、通常のフォトリソグラフィにより適当な拡散能を持った反射電極を形成することは容易なことではない。そこで、高い生産性を維持しながらセル内面に何らかの光拡散機能を有する光拡散層を設けることが課題となっている。

【0009】また、スリガラスを通して感光性樹脂を露光してランダムな凹凸パターンを形成し、その上に金属薄膜を成膜し、拡散反射電極を形成する方法（特開平 10-253977 号公報参照。）が提案されているが、フォトリソグラフィの工程を必要とし、しかも特殊なフォトリソグラフィとなる。そのため、コスト的に不利であり、さらに分割露光の継ぎ目の問題はより強調さ

れるものと考えられ、課題が残されている。従って、均一な拡散反射性能に優れた凹凸形状を有し、しかも工業的に容易に製造が可能で拡散反射電極にも適用できる拡散反射板の開発が求められている。

【0010】本発明の目的は、拡散反射能の均一性を確保し、反射型液晶表示素子等の表示素子に使用するのに適した優れた拡散反射板、特に拡散反射電極にも適用可能な拡散反射板、その製造方法およびそれを使用した表示素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明では、表面に凹凸形状を有する塗膜を基板上に形成するが、そのためには塗膜をガラス等の基板上に各種の塗布方法を用いて設けることができ、この場合、凹凸形状を有する塗膜としては有機および無機の塗膜が採用可能であるが、樹脂塗布により塗膜を形成するのが好ましい。その上に金属薄膜を成膜すると、容易にその金属薄膜表面を凹凸形状とし、入射光を拡散反射させるように構成することができる。その場合、樹脂塗膜には下記組成物を使用するのが好ましい。

【0012】尚、本発明においては前記塗膜形成による塗膜表面の凹凸形状を利用して金属薄膜表面を凹凸形状に構成するものであり、当該凹凸形状を利用する限りにおいて凹凸形状を有する塗膜層と金属薄膜層との間に当該凹凸形状を維持する層や、当該凹凸形状の微調整を行うための層等を必要により設けることができる。

【0013】本発明に使用する組成物としては、少なくとも(a)および(b)の二成分と溶剤を必須成分とする組成物を挙げることができ、(a)、(b)は同一の溶剤に溶解可能な互いに基本骨格の異なるポリマーまたはオリゴマーが好ましい。

【0014】この樹脂塗膜形成法によれば、この組成物を塗布して硬化させることにより、溶剤の揮発と(b)成分の硬化と共に(a)成分—(b)成分の硬化物間の相分離が発生し、その結果拡散反射板として特性の優れた凹凸形状を有する塗膜を形成することができるので、特に好ましい。

【0015】(a)、(b)の好ましい組み合わせとしては下記が例示できる。

(a) 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂；および(b)式 $R^1_m R^2_n S i (OR^3)_{4-(m+n)}$ (式中、 $R^1$  および  $R^2$  は炭素数1~14の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよく、 $R^3$  は炭素

数1~8のアルキル基であり、 $m$ および $n$ は $m+n \leq 3$ を満たす0~3の整数である。)で示されるアルコキシシランの部分加水分解縮合物。

【0016】本発明に使用する前記成分(a)の主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂としては、2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂、含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂、これら2種のモノマーを共重合させて得られるフッ素樹脂、これら2種のモノマーの少なくとも1種とそれら以外のモノマーとを共重合させて得られるフッ素樹脂等が挙げられる。

【0017】主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するとは、脂肪族環を構成する炭素原子の1以上が主鎖を構成する炭素連鎖中の炭素原子であり、かつ脂肪族環を構成する炭素原子の少なくとも一部にフッ素原子またはフッ素含有基が結合している構造を有していることを意味する。

20 【0018】2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーとしては、下記の式(e)、式(f)、式(g)または式(h)で示されるものが例示される。但し、式(e)~式(h)中の $T^1 \sim T^{12}$ 、 $Y^1 \sim Y^{10}$ 、 $Z^1 \sim Z^8$ および $W^1 \sim W^8$ は、それぞれ独立にFまたは $CF_3$ である。

【0019】含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーとしては、下記の式(i)、式(j)または式(k)で示されるものが例示される。但し、式(i)~式(k)中の $X^1 \sim X^8$ はそれぞれ独立にFまたは $CF_3$ であり、 $R^4 \sim R^9$ はそれぞれ独立にF、 $C_n F_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1-p} H_p O_q$ であり、ここで $n$ は1~5の整数、 $p$ は0~5の整数、 $q$ は0~2の整数であり、または、 $R^4 \sim R^9$ はそれぞれ独立してアルキレン基またはフルオロアルキレン基であって、かつ $R^4$ と $R^5$ 、 $R^6$ と $R^7$ 、 $R^8$ と $R^9$ が連結して環を形成していてもよい。

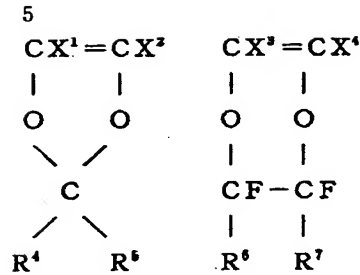
【0020】(e)  $CT^1 T^2 = CT^3 CT^4 T^5 CT^6 T^7 CT^8 T^9 CT^{10} = CT^{11} T^{12}$ ;

(f)  $CY^1 Y^2 = CY^3 OCY^4 Y^5 CY^6 Y^7 CY^8 = CY^9 Y^{10}$ ;

40 (g)  $CZ^1 Z^2 = CZ^3 OCZ^4 Z^5 CZ^6 = CZ^7 Z^8$ ;

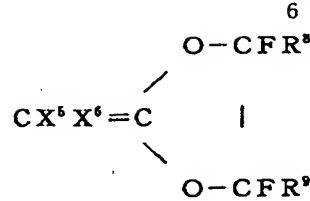
(h)  $CW^1 W^2 = CW^3 OCW^4 W^5 OCW^6 = CW^7 W^8$ ;

【0021】



(i)

(j)



(k)

【0022】2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、特開昭63-238111号、特開昭63-238115号、特開平7-316235号公報等において公知である。例えば、ペルフルオロ（アリルビニルエーテル）、ペルフルオロ（ブテニルビニルエーテル）、ペルフルオロ（ビス（ビニルオキシ）メタン）等のモノマーを単独重合、またはこれらのモノマーとラジカル重合性モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂を使用することができる。

【0023】ラジカル重合性モノマーとしては、好ましくはエチレン等のオレフィン類、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のペルフルオロオレフィン類およびペルフルオロ（ブチルビニルエーテル）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）類等の中から、例えば1種または2種以上を選択することができる。

【0024】また、含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂は、特公昭63-18964号、特開平7-70107号公報等において公知である。例えば、ペルフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）、2，2，4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1，3-ジオキソール等の含フッ素環構造を有するモノマーを単独重合、または、これらのモノマーと上記ラジカル重合性モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂を使用することができる。

【0025】また、ペルフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）、2，2，4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1，3-ジオキソール等の含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーとペルフルオロ（アリルビニルエーテル）、ペルフルオロ（ブテニルビニルエーテル）、ペルフルオロ（ビスビニルオキシメタン）等の2つ以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを共重合して得られるフッ素樹脂を使用することもできる。

【0026】主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂としては、フッ素樹脂の繰り返し単位中に含フッ素脂肪族環構造を20～100モル%程度含有するものが機械的特性等の面から好ましく、重量平均分子量については、特に限定されないが、3，000～1000，

10 000程度が好ましく、5，000～500，000程度がより好ましい。

【0027】本発明において使用する成分（b）としては、前述の通り式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_{4-(m+n)}$ で示されるアルコキシシランの部分加水分解縮合物を使用することができる。

【0028】この式中において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は炭素数1～14の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよく、 $\text{R}^3$ は炭素数1～8のアルキル基、 $m$ および $n$ は $m+n \leq 3$ を満たす0～3の整数である。 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ としてはそれぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の脂肪族アルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロウンデシル基等の含フッ素アルキル基等が好ましい。

【0029】式中の $\text{R}^3$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基が好ましい。

30 【0030】このようなアルコキシシランの好ましい例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、フェニルトリメトキシシラン等のモノアリールトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルアルコキシシラン類を挙げることができる。

40 【0031】これらのアルコキシシランは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合には、フルオロアルキルアルコキシシラン類とフッ素を含まないアルコキシシラン（特に、テトラアルコキシシランが好ましい。）との併用が好ましい。また、フルオロアルキルアルコキシシラン類は後述するフ

ッ素溶剤への溶解性が高いため好適に用いられる。

【0032】これらのアルコキシシランの縮合反応は、周知、公知の方法により行うことができる。例えば、アルコキシシランを溶媒および触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸が使用できる。通常、生成物の分子量をポリスチレン換算重量平均分子量で500～10000程度の範囲に設定するのが、後述する溶剤への溶解性の観点から好ましい。次いで必要に応じて系内に存在する水を蒸留等により除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂等で除去してもよい。

【0033】本発明において、成分(a)と(b)の混合溶液を調製するに当たり、溶剤としてこれらを同時に溶解せしめるものを選択することが重要である。

【0034】例えば特開平7-112126号公報に記載のような、非プロトン性含フッ素溶剤とプロトン性含フッ素溶剤の混合物が例示される。ここで特徴的なのは、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂

(a)は非プロトン性フッ素溶剤には溶解するが、プロトン性含フッ素溶剤には溶解せず、逆に部分加水分解縮合物(b)は、プロトン性含フッ素溶剤には溶解するが、非プロトン性含フッ素溶剤には溶解しない場合があり、従って混合溶剤にすることにより両者を同時に溶解するという点である。

【0035】非プロトン性含フッ素溶剤とは、通常の実験条件下では解離せずプロトンを生じない含フッ素溶剤であり、公知、周知のものが使用できる。ペルフルオロデカリン、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクタン、1H, 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデカン等の含フッ素脂肪族炭化水素類、ペルフルオロトリペンチルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリプロピルアミン等の含フッ素アルキルアミン類、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)等の含フッ素環状エーテルが例示される。これらを2種以上混合して使用してもよい。

【0036】プロトン性含フッ素溶剤とは解離してプロトンを生じやすい含フッ素溶剤であり、公知、周知のものが使用できる。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等の含フッ素アルコールが好適に例示される。これらを2種以上併用してもよい。

【0037】全溶剤組成を決定するに当たっては、当然のことながら主鎖に脂肪族環構造を有するフッ素樹脂とアルコキシシランの部分加水分解縮合物両者の溶解性を

損なわない範囲に設定する必要がある。この観点より、通常、非プロトン性含フッ素溶剤：プロトン性含フッ素溶剤＝99：1～60：40（重量比）、さらには98：2～70：30（重量比）の範囲に設定するのが好ましい。

【0038】また、アルコキシシランの部分加水分解縮合物がフルオロアルキルアルコキシシラン類を含有する場合、その組成によっては非プロトン性含フッ素溶剤に溶解するので、その場合プロトン性含フッ素溶剤の添加は必要ないか、或いは1重量%以下の極少量の添加で均一な混合溶液を調製できることがある。

【0039】成分(a)と(b)の組成比については、必要とされる塗膜の凹凸形状に応じて任意の割合に設定することができるが、成分(a)100重量部に対して、好ましくは成分(b)を100重量部以上、より好ましくは100～900重量部程度、さらに好ましくは150～400重量部配合するとよい。

【0040】(a)と(b)を混合した溶液中での固形分濃度は、それが溶解する範囲で、所望の溶液粘度または塗膜の膜厚等の観点から適宜選択すればよい。例えば、膜厚0.1～5μmの塗膜をスピンコート法にて得ようとする場合、一般には固形分濃度を1～15重量%に設定すればよい。

【0041】本発明に使用する組成物には(a)、(b)以外の成分として、目的に応じて接着性向上剤、界面活性剤等の添加剤を配合できる。

【0042】また、この組成物により、基板上に当該塗膜を作成する方法としては、溶剤を含む前記の組成物を基板に塗布した後に、加熱乾燥して溶剤を揮発させる方法が好ましく採用される。この際、下地との十分な密着性を確保するために、下地表面をシランカップリング剤等のカップリング剤で処理してもよい。

【0043】この組成物の塗布方法としては、スピンコート法、ディッピング法、ポッティング法、ダイコート法、スプレーコート法等が例示され、塗布の対象である基板の形状、必要膜厚等から適宜選択すればよい。膜厚の面内分布の均一性からスピンコート法およびダイコート法が好ましい。

【0044】塗膜を形成するためには、溶剤を揮発させ、(a)成分-(b)成分間の相分離による凹凸形状を形成するために塗布後のベーク工程を要する。ベーク条件は、塗膜厚等により適宜選択すればよいが、通常200～350℃程度の最終ベークが必要である。アルコキシシランの部分加水分解縮合物(b)を十分に硬化させるという観点からもベークが必要であり、未反応のアルコキシシリル基或いはシラノール基が残存しないようにするには、好ましくは200℃、より好ましくは250℃以上の最終ベークが必要である。未反応のアルコキシシリル基或いはシラノール基は、それ自体が塗膜の絶縁特性を低下させる原因となり、さらには吸水部位とな

り得るために、水による電気特性の劣化を防止する意味でも塗膜中にできるだけ残存しないことが望ましい。

【0045】塗膜の相分離構造を制御する、或いは塗膜の断差平坦化性を向上させる等の目的で、50～150℃程度のブリーク工程を追加したり、ブリーク工程を何段階かに分けて実施することもできる。

【0046】当該塗膜上に形成する反射板構成のための金属薄膜の成膜については、従来から反射板として採用される金属薄膜用の材料を用いてその成膜方法として知られている方法により成膜するとよい。金属薄膜による拡散反射電極を構成する場合には、金属薄膜電極として使用できる材料を用いて、金属薄膜の成膜法として知られている方法により成膜するとよい。特に、前記組成物を使用して形成された凹凸形状を有する前記塗膜の上に金属薄膜を成膜すると、金属薄膜表面を凹凸形状にして入射光を均一に拡散反射させるように構成することができる。

【0047】本発明の拡散反射板は、基板上に塗膜材料を塗布し、この塗布された材料の状態を変えることで、凹凸形状を有する塗膜を形成し、その上方に金属薄膜を形成し、金属薄膜表面を凹凸形状として入射光を拡散反射させるように構成することにより製造することができる。この方法も本発明に含まれる。

【0048】前記組成物を塗膜材料として基板上に塗布すると、形成される塗膜の材料の状態が変化して前記凹凸形状を有する塗膜を形成することができる。その上方に金属薄膜を成膜すると、この金属薄膜表面に目的とする凹凸形状を形成することができる。

【0049】

【発明の実施の形態】次に、図を参照しながら好ましい具体的な例に基づき本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0050】本発明においては、好ましくは、例えば前述の組成物のような樹脂を塗布することにより表面に凹凸形状を有する塗膜を基板上に形成し、その上に反射膜兼電極として金属薄膜を成膜すると、前記拡散反射性能に優れた凹凸形状を有する拡散反射電極を構成することができる。一方、反射膜兼電極を構成する代わりに別途電極を設けて、内面拡散反射板専用として金属薄膜を成膜することにより、同様に反射性能に優れた拡散反射板を構成することもできる。

【0051】この凹凸形状を有する平面としては、平面方向にくり返しのないランダムなパターンを反射面を構成するものである。この反射板を数10cm離して視認した場合に、面内に均一な散乱性を呈すればよい。

【0052】その下方に形成される前記塗膜の凹凸形状を有する表面において、平面内の一方向における凹凸のピッチ $p'$ が0.5～10.0 $\mu\text{m}$ で、凹凸の段差の高さの平均 $h'$ が1.0～5.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。前述のように本発明に使用する組成物による塗布方

法によれば容易にこの凹凸形状を形成することができる。凹凸のピッチの測定については、例えば走査型電子顕微鏡により表面、断面を観察すればよいし、簡易的には触針式段差計でも凹凸の様子を知ることができるし、その他の適当な方法で測定すればよい。

【0053】図1は本発明の拡散反射電極を単純マトリクス型表示素子に形成した例の反射電極側基板の断面図である。基板1上に凹凸形状を有する塗膜3を樹脂の塗布により形成し、その上に金属薄膜による反射電極4を形成しその金属薄膜表面を凹凸形状として入射光を拡散反射させるように構成する。

【0054】図2はアクティブマトリクス基板1上に形成した例の断面図である。薄膜トランジスタ(TFT)を能動素子2として配置した基板を用いて、図1の場合と同様に凹凸形状を有する塗膜3形成後、能動素子2へのコンタクトホールを形成、金属薄膜による反射電極4を形成する。

【0055】以上の電極において、何れも(図1および2)必要に応じ反射電極上に透明樹脂等を塗布し表面を平坦化してもよい。

【0056】次に、本発明による凹凸形状を有する金属薄膜を単に拡散反射板として用い、透明絶縁膜により平坦化した上に、透明導電膜による画素電極を形成してもよい。このような拡散反射板を単純マトリクス用反射側基板に適用した例を図3に、アクティブマトリクス用反射側基板に適用した例を図4に、それぞれ示す。

【0057】本発明の拡散反射板はその反射面の凹凸形状が拡散反射性能に優れ、従来から求められている凹凸パターンが平面方向にくり返しのないランダムなパターンを実質的に取得することができるため、例えば反射型液晶表示素子に使用したときには容易に画面内均一な表示の表示素子を形成することができる。

【0058】本発明の拡散反射板を表示素子、特に反射型液晶表示素子の内面拡散反射板として、特に拡散反射電極用の反射板として使用することができる。

【0059】本発明の内面拡散反射板が使用される表示素子については反射型であれば特に制限されず、液晶表示素子以外にもエレクトロクロミック表示素子等の受光型表示素子等への使用が可能である。

【0060】さらに、本発明の拡散反射板を有する反射型表示素子を使用した携帯情報端末、携帯通信端末等は視認性に優れている。

【0061】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0062】[例1：成分(a)の合成]

(a) 主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するフッ素樹脂の合成

ペルフルオロ(ブテニルビニルエーテル) 35g、イオン交換水 150g、メタノール 20gおよび重合開始剤



として  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO})_2$  90 mg を、内容積 200 cc の耐圧ガラス製オートクレーブに入れ、系内を 3 回窒素で置換した後、40℃で 2 時間懸濁重合を行ってポリマー A を 28 g 得た。ポリマー A の固有粘度  $[\eta]$  は、ペルフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) 中 30℃で 0.2 dl/g であった。

#### 【0063】[例 2：成分 (b) の合成]

(b) アルコキシシランの部分加水分解縮合物の合成  
反応容器中で、テトラメトキシシランおよび  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  をモル比 1:0.5 の割合でメタノール中に溶解させ、さらに硝酸と水を加えた後に室温で 72 時間反応させることにより部分加水分解縮合物を合成した。この部分加水分解縮合物の重量平均分子量は 1,050 (GPC により求めた標準ポリスチレン換算値) であった。次いで、反応液をイオン交換樹脂塔内を通過させることにより硝酸を除去した後、溶剤置換を行い、部分加水分解縮合物 (以下縮合物 B という) のペルフルオロトリブチルアミンと  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  の混合溶剤 (重量比 9.5:5) 溶液を得た。縮合物 B の溶液中での固形分濃度は 9 重量% であった。

#### 【0064】[例 3：調合および塗布]

(a)、(b) 混合溶液の調製

例 1 で得られたポリマー A および例 2 で得られた縮合物 B より、A 対 B の組成比が異なる溶液を調製した。このとき、溶液の固形分濃度および溶剤組成を下記とした。

【0065】A と B を合わせた全固形分濃度が 9 重量%。

ペルフルオロトリブチルアミン： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  = 90:10 (重量比)。

【0066】混合溶液を、スピンコートにて回転数 600 RPM でガラス基板上に塗布し、その後、ホットプレート上 80℃で 90 秒間、さらに電気炉にて 350℃で 1 時間加熱して完全に硬化させた。硬化後の樹脂膜の膜厚は約 2~4  $\mu\text{m}$  のランダムな凹凸形状になった。基板の平面内の一方向における凹凸のピッチ  $p'$  は、走査型電子顕微鏡による表面観察の結果、2~3  $\mu\text{m}$  であり、凹凸の段差の高さの平均  $h'$  は、触針式段差計で測定した結果、3~4  $\mu\text{m}$  であった。

【0067】その上にスパッタリング法により 120 nm 厚の A1 膜を形成し、正規反射率を測定すると、例えば、A 対 B が 80 対 20 の場合、集光角 8° で 31%、集光角 2° で 11% であった。A 対 B が 40 対 60 の場合は、集光角 8° で 23%、集光角 2° で 0.4% であった。ポリマー A に対して縮合物 B の割合を大きくすることでより大きな凹凸形状を形成する方向に膜表面の形状を制御することができた。

【0068】[例 4：拡散反射電極の製造-1] 図 1 に示すような構成の単純マトリクス型表示素子用の反射電極側基板を製造した。ガラス基板 (基板 1) 上に、例 3 で得られた成分 A 対 B が 40 対 60 の溶液を、スピンコ-

トにて回転数 600 RPM で全面に塗布した。その後、ホットプレート上 80℃で 90 秒間、さらに電気炉にて 350℃で 1 時間加熱して完全に硬化させた。硬化後の樹脂膜 (塗膜 3) の膜厚は約 2~4  $\mu\text{m}$  のランダムな凹凸形状になった。次いで、スパッタリング法により 120 nm 厚の A1 膜を形成し、パターニングし反射電極 4 とした。A1 膜のエッチングは硝酸、酢酸および磷酸の混合液により行った。良好な拡散反射性能を持った拡散反射電極が得られた。

10 【0069】[例 5：拡散反射電極の製造-2] 図 2 に示すような構成のアクティブマトリクス型表示用の反射電極側基板を製造した。オフセットゲートコプレーナ構造多結晶シリコン TFT を画素駆動素子 (能動素子 2) として用いたアクティブマトリクス基板 (基板 1) 上に、例 3 で得られた A 対 B が 40 対 60 の溶液を、スピンコートにて回転数 600 RPM で全面に塗布した。その後、ホットプレート上 80℃で 90 秒間、さらに電気炉にて 350℃で 1 時間加熱して完全に硬化させた。硬化後の樹脂膜 (塗膜 3) の膜厚は約 2~4  $\mu\text{m}$  のランダムな凹凸形状になった。次いで、30 秒間の窒素プラズマ処理後、フォトレジスト (東京応化製 OFPR 800) を塗布、露光、現像しコンタクトホールのパターンを形成する。 $\text{CF}_4/\text{O}_2$  プラズマにより塗布膜をドライエッチし、フォトレジストを剥離液 (東京応化製 502A) により剥離した。TMAH 2.4% 水溶液でポリマー残滓を洗浄後、スパッタリング法により 120 nm 厚の A1 膜を形成し、パターニングし反射電極 4 とした。A1 膜のエッチングは硝酸、酢酸および磷酸の混合液により行った。良好な拡散反射性能を持った拡散反射電極が得られた。

30 【0070】[例 6：内面拡散反射板付単純マトリクス用反射側基板の製造] 図 3 に示すような構成の内面拡散反射板付単純マトリクス用反射側基板を製造した。ガラス基板 (基板 1) 上に、前記例 3 の実施例に従い調合して得られた A 対 B が 30 対 70 の溶液を、スピンコートにて回転数 600 RPM で全面に塗布した。その後、ホットプレート上 80℃で 90 秒間、さらに電気炉にて 350℃で 1 時間加熱して完全に硬化させた。硬化後の樹脂膜 (塗膜 3) の膜厚は約 2~4  $\mu\text{m}$  のランダムな凹凸形状になった。次いで、スパッタリング法により 120 nm 厚の A1 膜を形成し、拡散反射板 5 とした。エポキシ系平坦化膜 6 (新日鐵化学 (株) 製 V259EH) を塗布、加熱硬化させた。硬化後の平坦化膜の膜厚は約 3~5  $\mu\text{m}$  であり、表面の凹凸は  $\pm 0.2 \mu\text{m}$  程度、凹凸のピッチは 2~3  $\mu\text{m}$  であった。その上に、スパッタリング法により 50 nm 厚の ITO 膜を形成し、パターニングし、透明電極 7 を形成した。良好な拡散反射性能と平坦性を兼ね備えた内面拡散反射板付単純マトリクス用反射側基板が得られた。

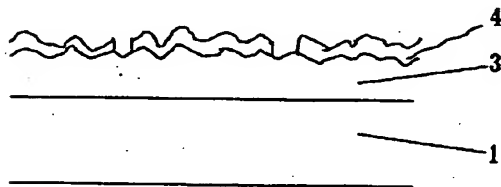
50 【0071】[例 7：内面拡散反射板付アクティブマト

リクス基板の製造]図4に基づいて、内面拡散反射板付アクティブマトリクス基板を製造した。ガラス基板(基板1)上に、例6と同様に凹凸膜、内面拡散反射A1膜および平坦化膜を積層した。その上に、逆スタガー型アモルファスシリコンTFT8を画素駆動素子としたアクティブマトリクスを形成、画素電極9はITO膜により形成した。良好な拡散反射性能と平坦性を兼ね備えた内面拡散反射板付アクティブマトリクス基板が得られた。

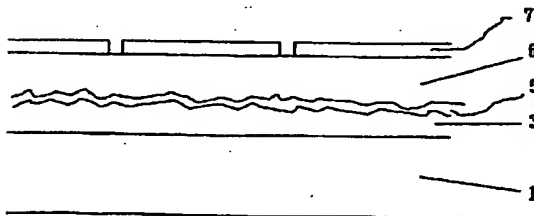
#### 【0072】

【発明の効果】本発明の拡散反射板はその反射面に必要な優れた反射性能を有する凹凸形状を有し、しかもその凹凸形状が単なる塗膜形成で得られるため、例えば容易に画面内均一な表示の反射型液晶表示素子を形成することができる。特に、本発明に使用する組成物の塗布により形成される樹脂塗膜はその組成比の調整により凹凸の大小を制御することができ、また1回の塗布で基板面内に優れた凹凸形状面を形成することができるため、素子設計も製造も容易であり、高い生産性でこれらを製造することができる。

【図1】



【図3】



【0073】さらに、この方法によれば、光の拡散面がセルの内面にあるため、基板の厚みによる視差の影響を受けることがなく、例えば高精細な反射型液晶表示素子を実現することができ、表示素子用の拡散反射板、特に拡散反射電極に好適に適用できる拡散反射板として極めて優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で得られる拡散反射電極を単純マトリクス型表示素子に形成した例の反射電極側基板の断面図。

10 【図2】本発明で得られる拡散反射電極付き基板(アクティブマトリクスの例)の例の断面図。

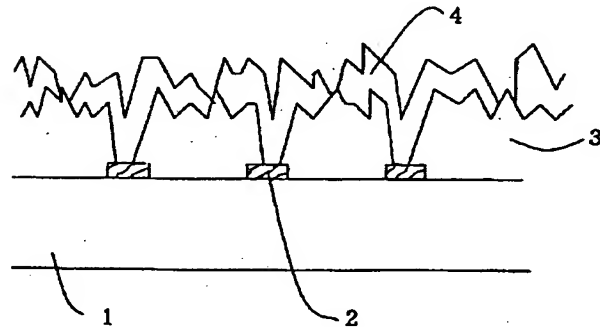
【図3】本発明の拡散反射板を単純マトリクス用反射側基板に適用した例の断面図。

【図4】本発明の拡散反射板をアクティブマトリクス用反射側基板に適用した例の断面図。

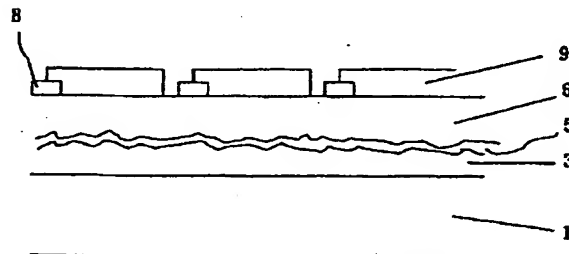
#### 【符号の説明】

1: 基板; 2: 能動素子; 3: 塗膜; 4: 反射電極;  
5: 拡散反射板; 6: 平坦化膜; 7: 透明電極; 8: TFT; 9: 画素電極

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 横塚 俊亮  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H042 BA03 BA15 BA20 DA02 DA12  
DA14 DB00 DC02 DE00  
2H091 FA16Y FA31Y FB02 FB08  
GA02 GA13 LA12 LA13 LA18

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**